

POWERED BY **Dialog**

Method for fabricating a ceramic-matrix composite for e.g. rocket chamber includes chemical vapor infiltration to form silicon carbide matrix layer on woven fabric followed by polymer impregnation and pyrolysis of an organic silicon polymer

Patent Assignee: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND; MURATA H; NAKAMURA T; YAMAGUCHI H

Inventors: MURATA H; NAKAMURA T; YAMAGUCHI H

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
US 20030008067	A1	20030109	US 2002118087	A	20020408	200312	B
EP 1277716	A1	20030122	EP 2002252530	A	20020409	200315	
CA 2378915	A1	20030104	CA 2378915	A	20020326	200316	
JP 2003020287	A	20030124	JP 2001203974	A	20010704	200318	
US 6723382	B2	20040420	US 2002118087	A	20020408	200427	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 2001203974 A (20010704)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
US 20030008067	A1		12	C23C-016/00	
EP 1277716	A1	E		C04B-035/80	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR					
CA 2378915	A1	E		C04B-035/80	
JP 2003020287	A		6	C04B-035/80	
US 6723382	B2			C23C-016/00	

Abstract:

US 20030008067 A1

NOVELTY The method for fabricating a CMC article involves: performing a CVI (Chemical Vapor Infiltration) treatment (5) for forming a SiC matrix layer on the surface of a woven fabric; machining the woven fabric (6); and carrying out a PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) treatment (7) by impregnating an organic silicon polymer as a base material into voids in the matrix layer and pyrolyzing the organic silicon polymer.

DETAILED DESCRIPTION Preferred fabrics: The woven fabric is machine-finished into a desired shape in the machining process.

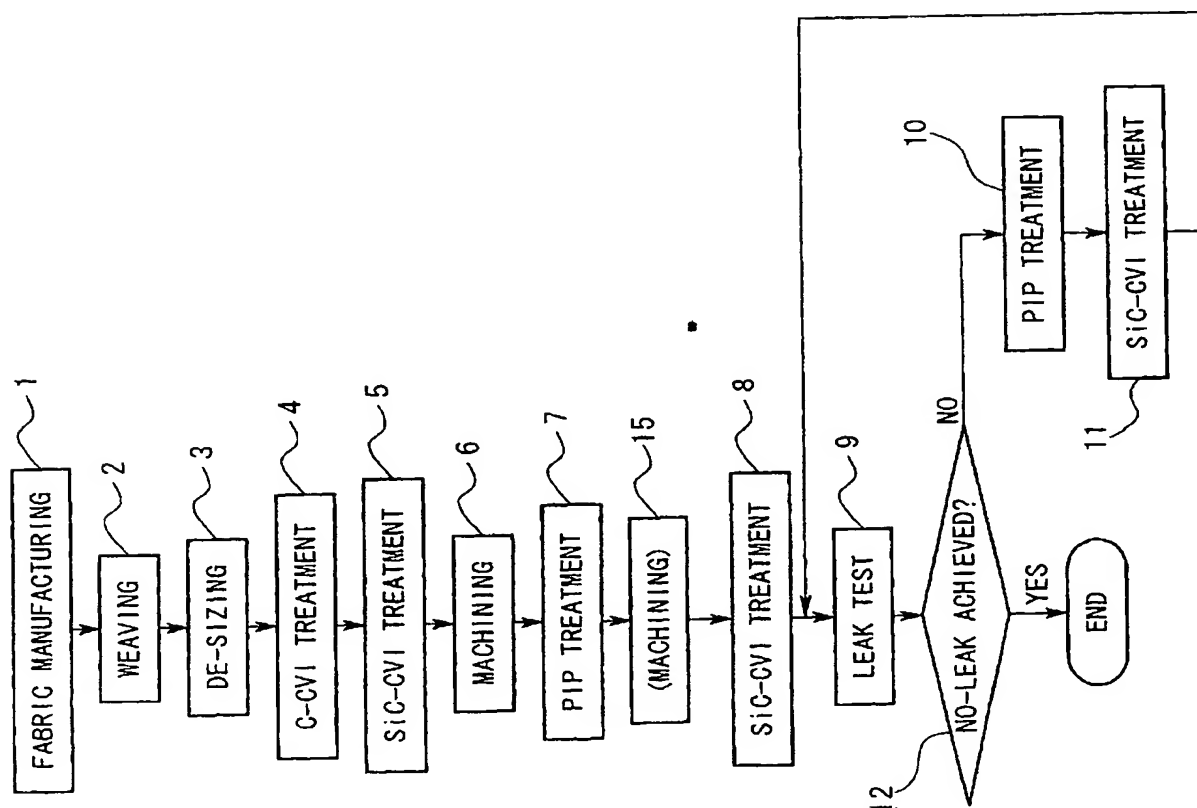
Preferred method: A slurry impregnating process (13) is preferably carried before or after PIP treatment (7) to impregnate SiC in a slurry state into voids in the matrix layer.

USE For manufacturing rocket motor combustion chambers, pipes exposed to high temperatures and jet turbine blades, afterburner parts, combustion chamber parts etc..

ADVANTAGE The method for filling the CMC article gives an efficient increase in filling factor and the amount of PIP treatments required to achieve no-leak performance is reduced, which increases the throughput of CMCs.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) The drawing shows a flow diagram for fabricating a CMC article.

pp; 12 DwgNo 1/2



Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 15068542

PLA375

2/3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-20287

(P 2 0 0 3 - 2 0 2 8 7 A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/80		C04B 41/85	B
41/85			C
		35/80	K
			G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-203974 (P 2001-203974)	(71) 出願人	000000099 石川島播磨重工業株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号
(22) 出願日	平成13年 7 月 4 日 (2001. 7. 4)	(72) 発明者	山口 博英 東京都西東京市向台町三丁目 5 番 1 号 石 川島播磨重工業株式会社田無工場内
		(72) 発明者	中村 武志 東京都西東京市向台町三丁目 5 番 1 号 石 川島播磨重工業株式会社田無工場内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外 1 名)

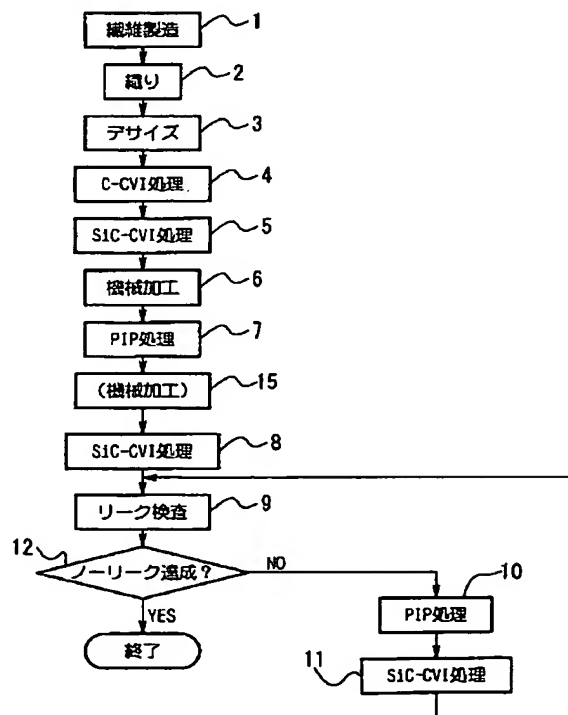
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス複合部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セラミックス複合部材の製造方法において、生産効率を向上させる。

【解決手段】 繊維織物の表面に SiC マトリックス層を形成する CVI 処理工程 5 と、マトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成する PIP 処理工程 7 とを備える。CVI 処理工程 5 と PIP 処理工程 7 との間に、繊維織物を機械加工する機械加工工程 6 を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維織物の表面に SiC マトリックス層を形成する CVI 処理工程と、
前記マトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成する PIP 処理工程とを備え、
前記 CVI 処理工程と前記 PIP 処理工程との間に、前記繊維織物を機械加工する機械加工工程を有することを特徴とするセラミックス複合部材の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載のセラミックス複合部材の製造方法において、
前記機械加工工程では、前記織物繊維を所定形状に仕上げ成形することを特徴とするセラミックス複合部材の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のセラミックス複合部材の製造方法において、
前記 PIP 処理工程前または後に、前記マトリックス層の隙間にスラリー化した SiC を含浸させるスラリー含浸工程を有することを特徴とするセラミックス複合部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維強化型セラミックス複合部材の製造方法の改良に関し、マトリックス物質を含浸形成して短時間に緻密化した製品を得ることができるようにしたものである。

【0002】

【従来の技術】NTO/N₂H₄、NTO/MMH等を推進剤とするロケットエンジンの高性能化のために、燃焼器（スラストチャンバ）の耐熱温度を高めることが要望される。そのため、耐熱温度が約1500℃であるコーティング付きのニオブ合金が、従来多くのロケットエンジンのチャンバ材料として用いられてきた。しかしこの材料は、密度が高いため重く、高温強度が低く、コーティングの寿命が短い欠点があった。

【0003】一方、セラミックスは耐熱性が高いが脆い欠点があるため、これをセラミックス繊維で強化したセラミックス基複合部材(Ceramic Matrix Composite：以下、CMCと略称する)が開発されている。すなわち、セラミックス基複合部材(CMC)はセラミックス繊維とセラミックスマトリックスとからなる。なお、一般に CMCはその素材により、セラミックス繊維/セラミックスマトリックス(例えば、両方が SiC からなる場合、SiC/SiC)と表示される。

【0004】CMCは、軽量かつ高温強度が高いため、上述したロケットエンジンの燃焼器（スラストチャンバ）の他、高温部の燃料配管、ジェットエンジンのタービン翼、燃焼器、アフターバーナ部品等に極めて有望な材料である。

【0005】しかし、CMCは、気密性を保持することができず、かつ耐熱衝撃性が低い問題点があった。すな

わち、CMCは、所定の形状をセラミックス繊維で構成したのち、いわゆる CVI 処理 (Chemical Vapor Infiltration: 気相含浸法) で繊維の隙間にマトリックスを形成するが、この CVI で繊維間の隙間を完全に埋めるには実用不可能な長期間 (例えば 1 年以上) を要する問題点があった。また、このように形成した従来の CMC を高温で試験等すると、激しい熱衝撃 (例えば温度差が 900℃以上) が作用した場合に、強度低下が激しく、再使用がほとんどできない問題点があった。そのため、従来のセラミックス基複合部材 (CMC) は、燃焼器 (スラストチャンバ) や燃料配管のような気密性と耐熱衝撃性を要する部品には実質的に使用できないと考えられていた。

【0006】そこで、これらの問題点を解消する技術として特開 200-219576 号公報が提供されている。この技術は、成形した繊維織物の表面に SiC マトリックス層を形成する CVI 処理を行った後に、そのマトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成する PIP 処理を行うことを特徴とするものであり、PIP 処理が CVI 処理に較べてマトリックスの形成速度が早く、かつ短時間に繰り返して実施することができるため、これを繰り返すことにより、CVI 処理後の隙間を完全に充填し、気密性を高めることができる。また、PIP 処理によるマトリックスには、微細な亀裂が存在するため、セラミックス繊維の拘束力が弱い。そのため、CVI 処理に加え PIP 処理を施すことにより、CVI 処理のみによる従来の CMC に比較して、ヤング率を低減することができ、その結果、熱応力が軽減され耐熱衝撃性を大幅に向上させることができる。

【0007】このようなセラミック複合部材の製造手順としては、マトリックス層が PIP 処理で十分な密度に達した後に、機械加工等により製品形状に応じた成形を施し、最後に再度 CVI 処理によりコーティングを行っている。ここで、例えば、ロケット等に用いられるチャンバは、燃焼ガスのリークを防ぐために製造された時点で高い気密性を有する、いわゆるノーリークを達成する必要がある。そのため、CVI コーティング処理の後にリーク検査を実施して、検査結果に応じて PIP 処理と CVI コーティング処理とを繰り返し行っている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような従来のセラミックス複合部材の製造方法には、以下のような問題が存在する。CVI 処理では、マトリックス層が織物の外側 (表面層側) に多く形成されマトリックス層の隙間が塞がれるため、PIP 処理ではポリマーを内側に含浸させづらい状態になっている。そのため、PIP 処理でポリマーを所定の密度まで充填してノーリークを達成するには、処理を 30~40 回も繰り返す必要があり、生産効率が非常に悪いという問題があっ

10

20

30

40

50

た。

【0009】本発明は、以上のような点を考慮してなされたもので、生産効率の向上に寄与するセラミックス複合部材の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は、以下の構成を採用している。請求項1記載のセラミックス複合部材の製造方法は、繊維織物の表面にSiCマトリックス層を形成するCVI処理工程と、前記マトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成するPIP処理工程とを備え、前記CVI処理工程と前記PIP処理工程との間に、前記繊維織物を機械加工する機械加工工程を有することを特徴とするものである。

【0011】従って、本発明のセラミックス複合部材の製造方法では、CVI処理後に織物の外側で隙間を塞いでいたマトリックス層を機械加工で除去できる。そのため、PIP処理では含浸経路が確保され、この隙間を介して織物の内側にも有機珪素ポリマーを含浸させやすくなり、PIP処理の回数を低減することができる。

【0012】また、請求項2記載のセラミックス複合部材の製造方法は、請求項1記載のセラミックス複合部材の製造方法において、前記機械加工工程では、前記繊維織物を所定形状に仕上げ成形することを特徴とするものである。

【0013】従って、本発明のセラミックス複合部材の製造方法では、仕上げ成形することで織物の外側で隙間を塞いでいたマトリックス層を除去できるとともに、PIP処理後に成形する必要がなくなる。

【0014】そして、請求項3記載のセラミックス複合部材の製造方法は、請求項1または2記載のセラミックス複合部材の製造方法において、前記PIP処理工程前または後に、前記マトリックス層の隙間にスラリー化したSiCを含浸させるスラリー含浸工程を有することを特徴とするものである。

【0015】従って、本発明のセラミックス複合部材の製造方法では、充填率を効率よく上げることができ、PIP処理の回数をさらに低減することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明のセラミックス複合部材の製造方法の実施の形態を、図面を参照して説明する。図1は、本発明のセラミックス複合部材の製造方法を示すフローチャート図である。

【0017】この図に示すように、本発明の方法は、繊維製造1、織り2、デサイズ3、C-CVI処理4、SiC-CVI処理5、機械加工6、PIP処理7、SiC-CVI処理8、リーク検査9、リーク検査結果に応じて実施するPIP処理10、SiC-CVI処理11の各工程の一部として用いられる。以下に、各工程について説明する。

【0018】繊維製造工程1と織り工程2では、SiC繊維を用いて所定の形状の繊維織物を成形する。織り工程2で成形する形状は、適用するロケットエンジンの燃焼器（スラストチャンバ）の他、高温部の燃料配管、タービン翼、燃焼器、アフターバーナ部品等に適した立体形状であるのがよい。また、デサイズ工程3では、繊維上に被覆された余分なポリマーを除去する。

【0019】本発明の主要な工程は、上述したハイブリッド処理、すなわち、成形した繊維織物の表面に減圧雰囲気下でSiCマトリックス層を形成するCVI処理工程と、形成したマトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成するPIP処理工程、および成形した繊維織物を機械加工する機械加工工程からなる。

【0020】CVI処理は、図1の例では、C-CVI工程4と2回のSiC-CVI工程5、8と検査結果に応じて実施するSiC-CVI処理11とからなる。C-CVI工程4は、成形された繊維織物にカーボン（好ましくはグラファイトカーボン）又はBN等をコーティングする工程である。コーティングの厚さは、0.1～1.0μm程度であるのがよい。かかるコーティング層は、特開昭63-12671号公報に開示されるように、マトリックスとセラミックス繊維とを分離し繊維のじん性を強化する役割を果たす。

【0021】SiC-CVI工程5、8、11は、いわゆるCVI法（Chemical Vapor Infiltration：気相含浸法）で処理する工程であり、炉内に専用治具で固定された織物を加熱し、減圧雰囲気にて例えばメチルトリクロロシランを流入させてSiCを合成させる。なお、最初の工程5は、必要に応じて繰り返し、CVI処理で合成されるマトリックスの体積比率を所定値にする。最後の工程8、11は、PIP処理で形成されたマトリックスの表面に緻密なマトリックスを形成するコーティング処理である。

【0022】機械加工工程6は、CVI処理されたセラミックス複合部材（CMC）を機械加工や表面研削して、所望の部品を製造する工程である。この工程では、例えばダイヤモンド砥石を用いて所定の形状に仕上げ成形する。

【0023】PIP処理7、10は、いわゆるPIP法（Polymer Impregnation and Pyrolysis：液相含浸法）で処理する工程であり、CVI処理で形成したマトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを基材として減圧下で含浸する含浸工程とその後の焼成工程とからなる。含浸を減圧下で行うことで、織物中の空気を脱気することができポリマーの含浸が容易になる。含浸工程と焼成工程は、所定の密度に達するまで必要に応じて繰り返して行う。含浸工程に使用する有機珪素ポリマーは、例えばキシレンの中にポリカルボシランが溶解したポリカルボシラン溶液や、ポリビニルシラン、ポリメタロカルボシラン等がよい。これらの有機珪素ポリマーを用いて含浸し

焼成する P I P 処理により、微細な亀裂が存在するマトリックスを短時間に形成することができる。

【0024】また、この P I P 処理における含浸は、浸漬、減圧含浸、加圧含浸のいずれか、或いはこれらの組み合わせによるのがよい。浸漬では、大量の有機珪素ポリマーを短時間に含浸させることができる。また減圧含浸では微細な隙間に有機珪素ポリマーを含浸させることができる。更に加圧含浸では、使用時の圧力方向に加圧して含浸することにより、気密性を高めることができる。

【0025】リーク試験 9 は、CMC で形成されたチャンバを水中に沈め、N₂ ガスで、例えば 0.7 MPa に加圧し、チャンバを通過したガスを捕獲しリーク量として計測する。また、チャンバとチャンバスロートの間をシールし、ノズル部は加圧されないように実施する。

【0026】続いて、CMC を製造する手順について説明する。上記繊維製造工程 1、織り工程 2、デサイズ工程 3 で各処理が施された繊維織物は、C-CV I 処理 4 でカーボンがコーティングされ、S i C-CV I 処理 5 で繊維の隙間にマトリックスが形成される。

【0027】次に、機械加工工程 6 で最終製品形状のチャンバに仕上げ成形する。そして、この後 P I P 処理 6 でマトリックス層の隙間に有機珪素ポリマーを含浸して焼成する。ここで、CV I 処理が施された繊維織物は、外側（表面側）で隙間を塞いでいたマトリックス層（CV I 膜）が機械加工された時点で除去されているため、含浸経路が確保されている。それにより、P I P 処理 6 を実施した際には、この隙間を介して織物の内側にも有機珪素ポリマーを十分含浸させることができる。

【0028】このように、P I P 処理 7 が完了した繊維織物に対しては、再度 S i C-CV I 処理 8 が施され、マトリックスの表面に緻密なマトリックスがコーティングされたチャンバが得られる。

【0029】そして、S i C-CV I 処理 8 が完了すると、得られた CMC としてのチャンバにリーク検査 9 を実施し、ノーリークを達成しているかを判定工程 12 で判断する。ノーリークを達成している場合は製造工程が終了となるが、ノーリークを達成していない場合、すなわちマトリックス充填率（密度）が十分でない場合は、ノーリークを達成するまで P I P 処理 10、S i C-CV I 処理 11、リーク検査 9 を順次繰り返す。

【0030】本実施の形態のセラミックス複合部材の製造方法では、P I P 処理 7 の前に繊維織物に機械加工することで、CV I 処理 5 で形成された CV I 膜を予め除去しているので、P I P 処理 7 において織物の内側にも有機珪素ポリマーを十分含浸させることができる。そのため、従来 30~40 回必要であったリーク検査 9 後の P I P 処理 10 を 20 回程度に低減することができ、結果として生産効率を大幅に向上させることが可能になる。

【0031】しかも、本実施の形態では、機械加工工程 6 で繊維織物を仕上げ成形しているので、例えば P I P 処理 7 後に別途仕上げ成形を行う必要がなくなり、生産効率を一層向上させることができる。ただし、製品形状によって高精度の仕上げ成形を要する場合には、図に示すように、P I P 処理 7 と CV I 処理 8 との間に、最終的な仕上げ成形のための機械加工 15 を実施してもよい。

【0032】続いて、図 2 を参照して本発明のセラミックス複合部材の製造方法の第 2 の実施の形態について説明する。この図において、図 1 に示す第 1 の実施の形態の構成要素と同一の要素については同一符号を付し、その説明を省略する。第 2 の実施の形態と上記の第 1 の実施の形態とが異なる点は、スラリー含浸処理工程を設けたことである。

【0033】すなわち、本実施の形態では、P I P 処理 7 の後工程として、P I P 処理で用いられるポリマー溶液に S i C 粉末を混ぜてスラリー化したもの（以下スラリーと称する）を含浸させる含浸工程と、その後の焼成工程とからなるスラリー含浸処理工程 13 を実施する。このスラリー含浸処理 13 としては、繊維織物をスラリーに含浸させることで、S i C 繊維の織物にスラリーを染み込ませたものを真空乾燥後、A r 雰囲気大気圧中で、例えば 1000℃ で 2 時間の熱処理を数回実施するが減圧下でなくても実施可能である。

【0034】そして、スラリー含浸処理工程 13 に続いて S i C-CV I 処理 8 を実施した後にリーク検査 9 を行い、ノーリークが達成されている場合は製造処理が終了し、ノーリークが達成されていない場合はノーリークを達成するまで P I P 処理 10、S i C-CV I 処理 11、リーク検査 9 を順次繰り返す。

【0035】なお、リーク検査 9 でも、ピンポイントにマトリックスを充填させる場合などには、図 2 に示すように、P I P 処理 10 と CV I 処理 11 との間にスラリー含浸処理工程 14 を実施してもよい。また、P I P 処理 10 とスラリー含浸処理工程 14 のいずれか一方のみを実施することも可能である（スラリー含浸処理工程 14 のみを実施した場合の方が含浸効率はよい）。

【0036】本実施の形態のセラミックス複合部材の製造方法では、繊維織物の隙間にスラリー化した S i C を含浸させているので、CMC における充填率を効率よく上げることができる。そのため、従来 30~40 回必要であったリーク検査 9 後の P I P 処理 10 を十数回程度に低減することができ、結果として本実施の形態では生産効率を一層向上させることが可能になる。

【0037】なお、上記実施の形態では、ノーリークを達成するために、機械加工工程 6 を CV I 処理工程 5 と P I P 処理工程 7 との間に設けたり、P I P 処理 7 後にスラリー含浸処理工程 13 を設けたが、ノーリークが必要がない場合でも P I P 処理の回数低減に寄与できるた

め、これらの方法を適宜実施することが好ましい。

【0038】また、上記実施の形態では、PIP処理7の後工程でスラリー含浸処理工程13を実施するものとして説明したが、これに限定されるものではなく、前工程で実施してもよい。この場合、スラリーが入りやすくなり含浸効率が向上する。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に係るセラミックス複合部材の製造方法は、CVI処理工程とPIP処理工程との間に繊維織物を機械加工する手順となっている。これにより、このセラミックス複合部材の製造方法では、PIP処理において織物の内側にも有機珪素ポリマーを十分含浸させることができるため、ノーリークに必要なPIP処理を低減することができ、結果として生産効率を大幅に向上するという効果が得られる。

【0040】請求項2に係るセラミックス複合部材の製造方法は、機械加工工程で繊維織物を仕上げ成形する手順となっている。これにより、このセラミックス複合部材の製造方法では、PIP処理後に別途仕上げ成形を行う必要がなくなり、生産効率が一層向上するという効果

が得られる。

【0041】請求項3に係るセラミックス複合部材の製造方法は、PIP処理工程前または後にスラリー含浸処理工程を実施する手順となっている。これにより、このセラミックス複合部材の製造方法では、CMCにおける充填率を効率よく上げることができるため、ノーリークに必要なPIP処理を一層低減することができ、結果として生産効率が一層向上するという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 本発明の第1の実施の形態を示す図であって、セラミックス複合部材の製造手順を示すフローチャート図である。

【図2】 本発明の第2の実施の形態を示す図であって、セラミックス複合部材の製造手順を示すフローチャート図である。

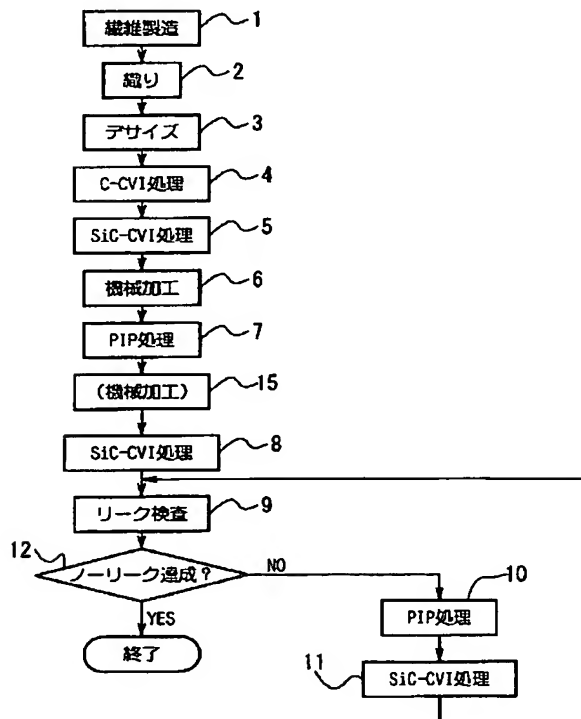
【符号の説明】

5 SiC-CVI処理 (CVI処理工程)

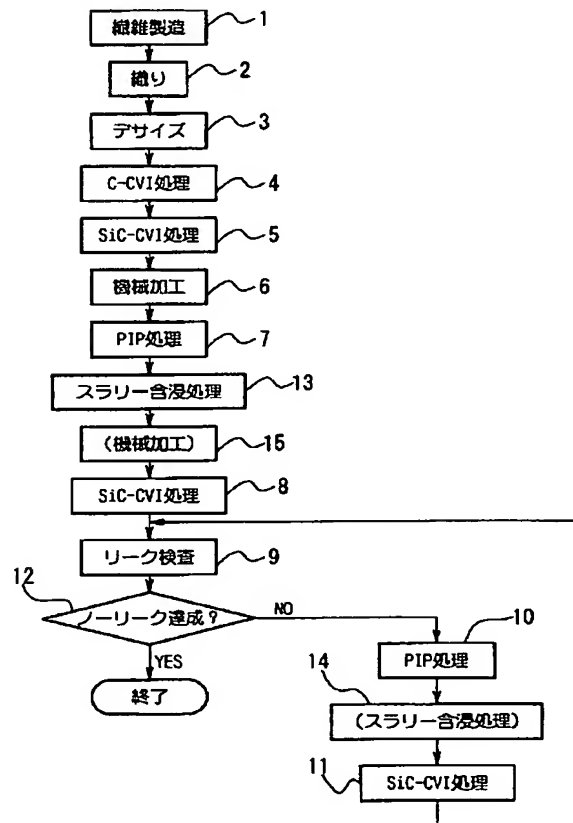
6 機械加工工程

7、10 PIP処理工程

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 村田 裕茂

東京都江東区豊洲三丁目 1 番15号 石川島
播磨重工業株式会社基盤技術研究所内